

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

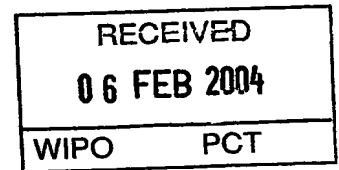
10.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: √ 2 0 0 2 年 1 1 月 1 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 2 6 8 2 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 6 8 2 9]



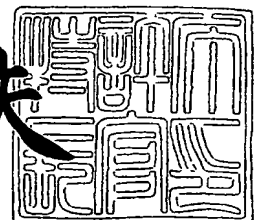
出 願 人
Applicant(s): 大八化学工業株式会社
セントラル硝子株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 67302JP
【提出日】 平成14年11月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07F 9/09

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府羽曳野市古市 2 丁目 2 - 1 3

【氏名】 田中 良典

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市加木屋町小家ノ脇 5 - 4 2 0

【氏名】 徳安 範昭

【特許出願人】

【識別番号】 000149561

【氏名又は名称】 大八化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707707

【包括委任状番号】 0117694

【プルーフの要否】 要

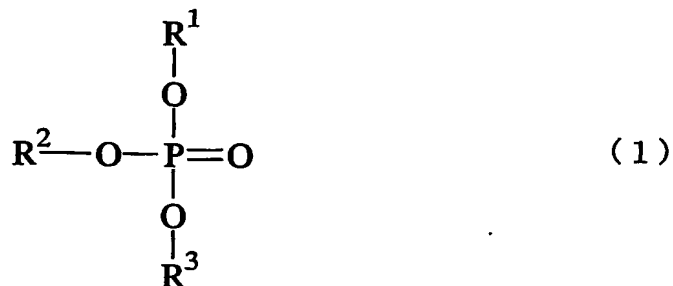
【書類名】 明細書

【発明の名称】 蒸気圧低減剤、ポリウレタンフォーム用プレミックス組成物及びポリウレタンフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数 2～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数 2 のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H -19457 に準じて測定される全酸量が 650 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも 1 種からなる 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの蒸気圧低減剤。

【請求項 2】 発泡剤として 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを用いたポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に添加するための、請求項 1 に記載の蒸気圧低減剤。

【請求項 3】 トリ n-プロピルホスフェート、トリ n-ブチルホスフェート、トリ n-ペンチルホスフェート、トリ i s o-プロピルホスフェート、トリ i s o-ブチルホスフェート、トリ s e c-ブチルホスフェート、トリ t e r t-ブチルホスフェート、トリ i s o-ペンチルホスフェート、トリ s e c-ペンチルホスフェート、トリネオペンチルホスフェート、エチルジ (n-プロピル) ホスフェート、エチルジ (i s o-プロピル) ホスフェート、エチルジ (n-ブチル) ホスフェート、エチルジ (i s o-ブチル) ホスフェート、エチルジ (s e c-ブチル) ホスフェート、エチルジ (t e r t-ブチル) ホスフェート、エチ

ルジ (n-ペンチル) ホスフエート、エチルジ (iso-ペンチル) ホスフエート、エチルジ (sec-ペンチル) ホスフエート、エチルジ (ネオペンチル) ホスフエート、ジエチル n-プロピルホスフエート、ジエチル n-ブチルホスフエート、ジエチル iso-ブチルホスフエート、ジエチル sec-ブチルホスフエート、ジエチル tert-ブチルホスフエート、ジエチル n-ペンチルホスフエート、ジエチル iso-ペンチルホスフエート、ジエチル sec-ペンチルホスフエート、ジエチルネオペンチルホスフエート、n-プロピルジ (iso-プロピル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) iso-プロピルホスフエート、n-プロピルジ (n-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) n-ブチルホスフエート、n-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) iso-ブチルホスフエート、n-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) sec-ブチルホスフエート、n-プロピルジ (tert-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) tert-ブチルホスフエート、n-プロピルジ (n-ペンチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) n-ペンチルホスフエート、n-プロピルジ (iso-ペンチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) iso-ペンチルホスフエート、n-プロピルジ (sec-ペンチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) sec-ペンチルホスフエート、n-プロピルジ (ネオペンチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) ネオペンチルホスフエート、iso-プロピルジ (n-ブチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) n-ブチルホスフエート、iso-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) iso-ブチルホスフエート、iso-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) sec-ブチルホスフエート、iso-プロピルジ (tert-ブチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) tert-ブチルホスフエート、iso-プロピルジ (n-ペンチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) n-ペンチルホスフエート、iso-プロピルジ (iso-ペンチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) iso-ペンチルホスフエート、iso-プロピルジ (sec-ペンチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) sec-ペンチルホスフエート、iso-プロピルジ (ネオペンチル) ホスフエート、ジ (iso-プロピル) ネオペンチルホ

スフェート、*n*-ブチルジ (*i*so-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-ブチル) *i*so-ブチルホスフェート、*n*-ブチルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-ブチル) *s*ec-ブチルホスフェート、*i*so-ブチルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート及びジ (*i*so-ブチル) *s*ec-ブチルホスフェートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの蒸気圧低減剤。

【請求項4】 トリ*n*-プロピルホスフェート、トリ*n*-ブチルホスフェート、トリ*i*so-プロピルホスフェート、トリ*i*so-ブチルホスフェート、トリ*s*ec-ブチルホスフェート、エチルジ (*n*-プロピル) ホスフェート、エチルジ (*n*-ブチル) ホスフェート、エチルジ (*i*so-ブチル) ホスフェート、エチルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート、*n*-プロピルジ (*i*so-プロピル) ホスフェート、ジ (*n*-プロピル) *i*so-プロピルホスフェート、*n*-プロピルジ (*n*-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-プロピル) *n*-ブチルホスフェート、*n*-プロピルジ (*i*so-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-プロピル) *i*so-ブチルホスフェート、*n*-プロピルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-プロピル) *s*ec-ブチルホスフェート、*i*so-プロピルジ (*n*-ブチル) ホスフェート、ジ (*i*so-プロピル) *n*-ブチルホスフェート、*i*so-プロピルジ (*i*so-ブチル) ホスフェート、ジ (*i*so-プロピル) *i*so-ブチルホスフェート、*i*so-プロピルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート、ジ (*i*so-プロピル) *s*ec-ブチルホスフェート、*n*-ブチルジ (*i*so-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-ブチル) *i*so-ブチルホスフェート、*n*-ブチルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート、ジ (*n*-ブチル) *s*ec-ブチルホスフェート、*i*so-ブチルジ (*s*ec-ブチル) ホスフェート及びジ (*i*so-ブチル) *s*ec-ブチルホスフェートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる請求項3に記載の蒸気圧低減剤

【請求項5】 ポリオール、硬化触媒、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、整泡剤および請求項1から4のいずれかに記載の蒸気圧低減剤を含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【請求項6】 蒸気圧低減剤として、さらに、カーボネート、ケトン、エス

テル（一般式（1）の化合物を除く）、エーテル、アセタール、ニトリル、アミド、スルホキシド及びスルホランからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む請求項5に記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【請求項7】 蒸気圧低減剤として、さらに、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン及びジメトキシメタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む請求項5に記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【請求項8】 発泡剤として、さらに、炭化水素系発泡剤、含フッ素炭化水素系発泡剤、含フッ素エーテル系発泡剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する請求項5から7のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

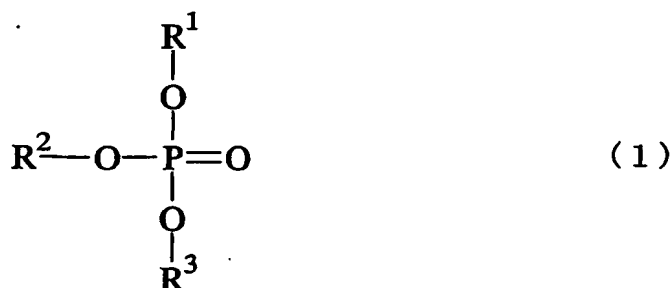
【請求項9】 発泡剤として、さらに、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、メトキシーヘプタフルオロプロパン及びメトキシー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む請求項5から7のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【請求項10】 さらに、水を含む請求項5から9のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【請求項11】 請求項5から10のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物にポリイソシアネートを添加することによりポリウレタンフォームを形成するポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと；下記の一般式（1）：

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数 2～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数 2 のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H -19457 に準じて測定される全酸量が 650 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも 1 種とを含有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) の蒸気圧低減剤、ポリウレタンフォーム用プレミックス組成物、ポリウレタンフォームの製造方法及び組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

硬質ポリウレタンフォーム (またはポリイソシアヌレートフォーム) は、発泡剤の存在下、イソシアネートとポリオール組成物とを反応させることにより調製される。工業的には、工場内で全成分を混合して硬化及び発泡させるライン発泡、又は、建設現場などで各成分を混合して硬化及び発泡させる現場発泡によりポリウレタンフォームが形成される。いずれの場合も、ポリオール、硬化触媒、発泡剤、整泡剤およびその他の添加物を混合したプレミックス組成物とイソシアネートとを別々に調製しておき、両者を混合することにより硬化及び発泡を行う。

【0003】

現在、硬質ポリウレタンフォーム用発泡剤として主に用いられている 1, 1-

ジクロロ-1-フルオロエタン (H C F C-1 4 1 b) は少ないながらもオゾン層破壊能を有するため過渡的物質として使用され、2003年末以降全廃されることが決定されている。そこで、分子中に塩素原子を有さず、オゾン層破壊能がない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-2 4 5 f a) がH C F C-1 4 1 bの代替物質の一つとして注目されている。

【0004】

H F C-2 4 5 f aは、最小発火エネルギーが100000mJより高く、引火点を有さない点で優れた発泡剤である。特に現場発泡させる場合には、排気設備が不十分である場合が多いため、引火し難い発泡剤であることは大きな利点である。

【0005】

しかし、H F C-2 4 5 f aは、沸点が15. 3℃と低く蒸気圧が高いために、特に夏場は、H F C-2 4 5 f a自体及びプレミックス組成物の保存や搬送に耐圧ドラムが必要になったり、取り扱いに注意を要する等の難点がある。さらにH F C-2 4 5 f aは、分子中に塩素原子を有さないことから、塩素原子を有するH C F C-1 4 1 bに比べて、ポリオール成分との混合溶解性が低いために、プレミックス組成物中で濃度に不均一が生じるという難点もある。

【0006】

ポリウレタンフォーム用発泡剤としてのH F C-2 4 5 f aの使用に関しては種々の提案がなされている。例えば、H F C-2 4 5 f aを単独でまたは他の低沸点の炭化水素系発泡剤と混合して用いることが特許文献1等の開示されている。また、H F C-2 4 5 f aを1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロタン (H F C-3 6 5 m f c)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (H F C-1 3 4 a) 等のH F C系発泡剤と混合して用いることが特許文献2～4に記載されている。また、H F C-2 4 5 f aをシクロペンタン、シクロヘキサンと混合して用いることが特許文献5に記載されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-239251号公報、段落0014～0015

【0008】

【特許文献2】

特開平9-71628号公報、段落0019

【0009】

【特許文献3】

特開平10-87774号公報、段落0011

【0010】

【特許文献4】

特開平11-49886号公報、段落0009~0010、0012、0017~0019

【0011】

【特許文献5】

特開平11-343326号公報、段落0047~0050

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、発泡剤としてのHFC-245faひいてはHFC-245faを用いたポリウレタンフォーム用プレミックス組成物の蒸気圧を低減できるとともに耐加水分解性が良好なHFC-245faの蒸気圧低減剤、それを含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物、及び、この組成物を用いたポリウレタンフォームの製造方法等を提供することを主目的とする。

【0013】

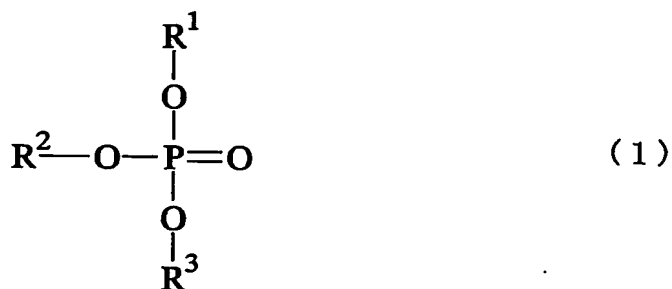
【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために本発明者は研究を重ね、以下の知見を得た。

- ① 以下の一般式(1)で表される化合物のうち、MIL H-19457に準じて測定される全酸量が650(KOHmg)以下であるリン酸エステル化合物は、HFC-245faの蒸気圧を低減させるとともに、優れた耐加水分解性を示す。

【0014】

【化3】



【0015】

② この化合物は、耐加水分解性に優れるために、発泡助剤として水を含むポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に含ませておいても、プレミックス組成物の保存中に加水分解し難く、その結果、このプレミックス組成物を用いてポリウレタンフォームを製造することにより良好な発泡性が得られる。また、蒸気圧低減効果が長期にわたり維持される。

【0016】

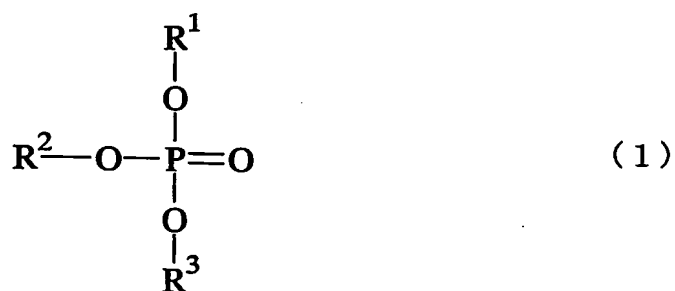
本発明は前記知見に基づき完成されたものであり、以下のHFC-245faの蒸気圧低減剤、ポリウレタンフォーム用プレミックス組成物、ポリウレタンフォームの製造方法及び組成物を提供する。

【0017】

項1. 下記の一般式(1)：

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数2～5の直鎖状また

は分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数2のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H -19457に準じて測定される全酸量が6.50 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも1種からなる1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの蒸気圧低減剤。

【0020】

項2. 発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを用いたポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に添加するための、項1に記載の蒸気圧低減剤。

【0021】

項3. トリ n -プロピルホスフェート、トリ n -ブチルホスフェート、トリ n -ペンチルホスフェート、トリ i so-プロピルホスフェート、トリ i so-ブチルホスフェート、トリ s ec-ブチルホスフェート、トリ t er t -ブチルホスフェート、トリ i so-ペンチルホスフェート、トリ s ec-ペンチルホスフェート、トリネオペンチルホスフェート、エチルジ(n -プロピル)ホスフェート、エチルジ(i so-プロピル)ホスフェート、エチルジ(n -ブチル)ホスフェート、エチルジ(i so-ブチル)ホスフェート、エチルジ(s ec-ブチル)ホスフェート、エチルジ(t er t -ブチル)ホスフェート、エチルジ(n -ペンチル)ホスフェート、エチルジ(i so-ペンチル)ホスフェート、エチルジ(s ec-ペンチル)ホスフェート、エチルジ(ネオペンチル)ホスフェート、ジエチル n -プロピルホスフェート、ジエチル n -ブチルホスフェート、ジエチル i so-ブチルホスフェート、ジエチル s ec-ブチルホスフェート、ジエチル t er t -ブチルホスフェート、ジエチル n -ペンチルホスフェート、ジエチル i so-ペンチルホスフェート、ジエチル s ec-ペンチルホスフェート、ジエチルネオペンチルホスフェート、 n -プロピルジ(i so-プロピル)ホスフェート、ジ(n -プロピル) i so-プロピルホスフェート、 n -プロピルジ(n -ブチル)ホスフェート、ジ(n -プロピル) n -ブチルホスフェート、 n -プロピルジ(i so-ブチル)ホスフェート、ジ(n -プロピル) i so-ブチルホスフェート、 n -プロピルジ(s ec-ブチル)ホスフェート、ジ(

n-プロピル) sec-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (tert-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) tert-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (n-ペンチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) n-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ (iso-ペンチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ (sec-ペンチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) sec-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ (ネオペンチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) ネオペンチルホスフェート、iso-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) n-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) iso-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) sec-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (tert-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) tert-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (n-ペンチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) n-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ (iso-ペンチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) iso-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ (sec-ペンチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) sec-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ (ネオペンチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) ネオペンチルホスフェート、n-ブチルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) iso-ブチルホスフェート、n-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) sec-ブチルホスフェート、iso-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート及びジ (iso-ブチル) sec-ブチルホスフェートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの蒸気圧低減剤。

【0022】

項4. トリn-プロピルホスフェート、トリn-ブチルホスフェート、トリiso-プロピルホスフェート、トリiso-ブチルホスフェート、トリsec-ブチルホスフェート、エチルジ (n-プロピル) ホスフェート、エチルジ (n-ブチル) ホスフェート、エチルジ (iso-ブチル) ホスフェート、エチルジ

(sec-ブチル) ホスフェート、n-プロピルジ (iso-プロピル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-プロピルホスフェート、n-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) n-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) sec-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) n-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) iso-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (iso-プロピル) sec-ブチルホスフェート、n-ブチルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) iso-ブチルホスフェート、n-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) sec-ブチルホスフェート、iso-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート及びジ (iso-ブチル) sec-ブチルホスフェートからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる項3に記載の蒸気圧低減剤

項5. ポリオール、硬化触媒、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、整泡剤および項1から4のいずれかに記載の蒸気圧低減剤を含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0023】

項6. 蒸気圧低減剤として、さらに、カーボネート、ケトン、エステル (一般式(1)の化合物を除く)、エーテル、アセタール、ニトリル、アミド、スルホキシド及びスルホランからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む項5に記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0024】

項7. 蒸気圧低減剤として、さらに、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン及びジメトキシメタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む項5に記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0025】

項 8. 発泡剤として、さらに、炭化水素系発泡剤、含フッ素炭化水素系発泡剤、含フッ素エーテル系発泡剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有する項 5 から 7 のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0026】

項 9. 発泡剤として、さらに、*n*-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、メトキシ-ヘプタフルオロプロパン及びメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む項 5 から 7 のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0027】

項 10. さらに、水を含む項 5 から 9 のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【0028】

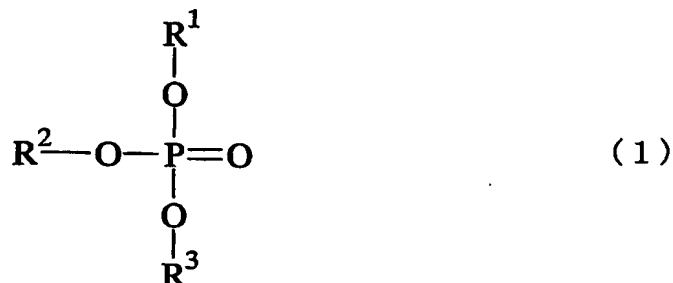
項 11. 項 5 から 10 のいずれかに記載のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物にポリイソシアネートを添加することによりポリウレタンフォームを形成するポリウレタンフォームの製造方法。

【0029】

項 12. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと；下記の一般式 (1)：

【0030】

【化 5】



【0031】

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数2～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数2のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H-19457に準じて測定される全酸量が650 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも1種とを含有する組成物。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

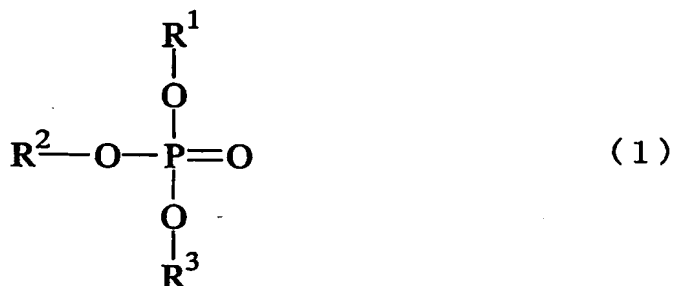
(1) 蒸気圧低減剤

基本的構成

本発明のHFC-245faの蒸気圧低減剤は、下記の一般式(1)：

【0033】

【化6】



【0034】

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数2～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数2のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H-19457に準じて測定される全酸量が650 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも1種からなる蒸気圧低減剤である。

【0035】

この蒸気圧低減剤は、引火し難い発泡剤として汎用されているHFC-245faの蒸気圧を効果的に低減させることができる。また、この蒸気圧低減剤は加

水分解され難いために、発泡助剤として水を含むポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に添加しておいても加水分解物による発泡の阻害が生じ難く、また蒸気圧低減効果が長期にわたり維持される。このことから、長期にわたり安定に保存できるプレミックス組成物を与えることができる。また、この蒸気圧低減剤は、優れた難燃性を示すため難燃剤としても使用できる。さらに、HFC-245faはポリオールに溶解し難いところ、この蒸気圧低減剤はHFC-245faのポリオールへの溶解性を高めるため、均一なプレミックス組成物を与えることができる。

全酸量

全酸量は、リン酸エステル化合物の加水分解の受けやすさを数値化したものであり、数値が大きくなるにつれてエステル結合が切れて酸になり易いことを示している。前述したように、本発明において、全酸量はMIL H-19457に準じて測定される酸量である。具体的には、以下の方法で測定される酸量である。

【0036】

すなわち、試験化合物75gと蒸留水25gとを耐圧試料瓶に入れて密栓後、予め93℃に調整した加水分解装置（1分間に5回転して試料瓶中の内容物を混合する機能を有する）に耐圧試料瓶を取り付け、同温度で48時間保持した後、室温まで冷却する。次いで、耐圧試料瓶中の混合物を分液漏斗に移し、静置して水相を回収する。次いで、油相に洗浄水として蒸留水約100gを加えて軽く振盪した後、静置して水相を回収し、分離した水相を最初の水相と混合する。同様にして、さらに洗浄水が中性になるまで上記操作を繰り返す。回収した全ての水相（洗浄水）の酸価を測定する。

【0037】

酸価は水相のサンプルS（g）をフェノールフタレインを指示薬に用いて、0.5規定の水酸化カリウム水溶液で赤く変色するまでに要した滴定量A（ml）から次式により算出する。

【0038】

$$\text{酸価 (KOHmg/g)} = 0.5 \times 56.1 \times A / S$$

その後、全酸量を下式により算出する。

【0039】

全酸量 (KOHmg) = 酸価 (KOHmg/g) × (水相 + 洗浄水量) (g)

本発明の蒸気圧低減剤は、全酸量が650 (KOHmg) 以下であることにより、発泡助剤として水を含むプレミックス組成物中に存在させた状態で保存しても、水により加水分解され難い。その結果、本発明の蒸気圧低減剤を使用することにより、リン酸エステル化合物の加水分解物である酸により発泡が阻害されることがなく又は殆どなく、実用上十分な発泡性を示すポリウレタンフォーム用プレミックス組成物が得られる。また、プレミックス組成物中に上記の酸による層分離や沈降が生じることがなく、その結果、実用上十分な難燃性及び機械的特性を有するポリウレタンフォームが得られる。

【0040】

すなわち、本発明のHFC-245faの蒸気圧低減剤は、特にポリウレタンフォーム用の蒸気圧低減剤として、中でも特にポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に添加する蒸気圧低減剤として、さらに特に建設現場等での現場発泡に供されるポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に使用する蒸気圧低減剤として好適に使用できる。

【0041】

本発明のリン酸エステル化合物の全酸量は、500 (KOHmg) 以下が好ましく、350 (KOHmg) 以下がより好ましい。

【0042】

好ましい化合物

本発明の蒸気圧低減剤は、ポリオール成分に対するHFC-245faの溶解度を増大させる作用を有する。ポリオール成分とともに混合したプレミックス組成物中においては、本発明の蒸気圧低減剤が有するこの作用がHFC-245faの蒸気圧を低減させる一因となっている。従って、本発明の蒸気圧低減剤の中では、ポリオール及びHFC-245faの双方に親和性を有し、かつ蒸気圧を低下しうる高い沸点を有する化合物が好ましい。

【0043】

また、硬化触媒として塩基性化合物が汎用されるため、硬化反応に影響を及ぼさないように、塩基に対して安定な化合物であることが好ましい。

分子構造

本発明の前記一般式(1)で表されるリン酸エステル化合物は、前述したように、3つのアルキル基(R^1 、 R^2 および R^3)が全て同じであるリン酸エステル化合物(単一リン酸エステル化合物)であってもよく(R^1 、 R^2 および R^3 が同時に炭素数2のアルキル基である場合を除く)、また、少なくとも1つのアルキル基が異なるリン酸エステル化合物(混基リン酸エステル化合物)であってもよい。

【0044】

一般式(1)において、炭素数2～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基としては、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の直鎖状のアルキル基；*i*s o-プロピル基、*i*s o-ブチル基、*s*e c-ブチル基、*t*e r t-ブチル基、*i*s o-ペンチル基、*s*e c-ペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でもエチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s o-プロピル基、*s*e c-ブチル基又は*i*s o-ブチル基が好ましい。

【0045】

一般式(1)で表される化合物のうち、MIL H-19457に準じて測定された全酸量が650(KOHmg)以下の化合物の具体例としては、単一リン酸エステル化合物では、トリ*n*-プロピルホスフェート、トリ*n*-ブチルホスフェート、トリ*n*-ペンチルホスフェート、トリ*i*s o-プロピルホスフェート、トリ*i*s o-ブチルホスフェート、トリ*s*e c-ブチルホスフェート、トリ*t*e r t-ブチルホスフェート、トリ*i*s o-ペンチルホスフェート、トリ*s*e c-ペンチルホスフェート及びトリネオペンチルホスフェート等が挙げられる。

【0046】

混基リン酸エステル化合物としては、エチルジ(*n*-プロピル)ホスフェート、エチルジ(*i*s o-プロピル)ホスフェート、エチルジ(*n*-ブチル)ホスフェート、エチルジ(*i*s o-ブチル)ホスフェート、エチルジ(*s*e c-ブチル

）ホスフェート、エチルジ（tert-ブチル）ホスフェート、エチルジ（n-ペンチル）ホスフェート、エチルジ（iso-ペンチル）ホスフェート、エチルジ（sec-ペンチル）ホスフェート、エチルジ（ネオペンチル）ホスフェート、ジエチルn-プロピルホスフェート、ジエチルn-ブチルホスフェート、ジエチルiso-ブチルホスフェート、ジエチルsec-ブチルホスフェート、ジエチルtert-ブチルホスフェート、ジエチルn-ペンチルホスフェート、ジエチルiso-ペンチルホスフェート、ジエチルsec-ペンチルホスフェート、ジエチルネオペンチルホスフェート、n-プロピルジ（iso-プロピル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）iso-プロピルホスフェート、n-プロピルジ（n-ブチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）n-ブチルホスフェート、n-プロピルジ（iso-ブチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）iso-ブチルホスフェート、n-プロピルジ（sec-ブチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）sec-ブチルホスフェート、n-プロピルジ（tert-ブチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）tert-ブチルホスフェート、n-プロピルジ（n-ペンチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）n-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ（iso-ペンチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）iso-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ（sec-ペンチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）sec-ペンチルホスフェート、n-プロピルジ（ネオペンチル）ホスフェート、ジ（n-プロピル）ネオペンチルホスフェート、iso-プロピルジ（n-ブチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）n-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ（iso-ブチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）iso-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ（sec-ブチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）sec-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ（tert-ブチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）tert-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ（n-ペンチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）n-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ（iso-ペンチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）iso-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ（sec-ペンチル）ホスフェート、ジ（iso-プロピル）sec-ペンチルホスフェート、iso-プロピルジ（ネ

オープンチル) ホスフエート、ジ (i s o-プロピル) ネオープンチルホスフエート、
n-ブチルジ (i s o-ブチル) ホスフエート、ジ (n-ブチル) i s o-ブ
チルホスフエート、n-ブチルジ (s e c-ブチル) ホスフエート、ジ (n-ブ
チル) s e c-ブチルホスフエート、i s o-ブチルジ (s e c-ブチル) ホス
フエート及びジ (i s o-ブチル) s e c-ブチルホスフエート等が挙げられる

。

【0047】

これらの中では、トリ n-プロピルホスフエート、トリ n-ブチルホスフエ
ート、トリ i s o-プロピルホスフエート、トリ i s o-ブチルホスフエート、ト
リ s e c-ブチルホスフエート、エチルジ (n-プロピル) ホスフエート、エチ
ルジ (n-ブチル) ホスフエート、エチルジ (i s o-ブチル) ホスフエート、
エチルジ (s e c-ブチル) ホスフエート、n-プロピルジ (i s o-プロピル
) ホスフエート、ジ (n-プロピル) i s o-プロピルホスフエート、n-プロ
ピルジ (n-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) n-ブチルホスフエ
ート、n-プロピルジ (i s o-ブチル) ホスフエート、ジ (n-プロピル) i s
o-ブチルホスフエート、n-プロピルジ (s e c-ブチル) ホスフエート、ジ
(n-プロピル) s e c-ブチルホスフエート、i s o-プロピルジ (n-ブチ
ル) ホスフエート、ジ (i s o-プロピル) n-ブチルホスフエート、i s o-
プロピルジ (i s o-ブチル) ホスフエート、ジ (i s o-プロピル) i s o-
ブチルホスフエート、i s o-プロピルジ (s e c-ブチル) ホスフエート、ジ
(i s o-プロピル) s e c-ブチルホスフエート、n-ブチルジ (i s o-ブ
チル) ホスフエート、ジ (n-ブチル) i s o-ブチルホスフエート、n-ブチ
ルジ (s e c-ブチル) ホスフエート、ジ (n-ブチル) s e c-ブチルホスフ
エート、i s o-ブチルジ (s e c-ブチル) ホスフエート及びジ (i s o-ブ
チル) s e c-ブチルホスフエートが好ましい。

【0048】

さらに、トリ n-プロピルホスフエート、トリ n-ブチルホスフエート、ト
リ i s o-ブチルホスフエート、トリ s e c-ブチルホスフエート、エチルジ (n-
ブチル) ホスフエート、エチルジ (i s o-ブチル) ホスフエート、エチル

ジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-プロピルホスフェート、n-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) n-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) sec-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、iso-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、iso-プロピルジ (sec-ブチル) ホスフェート、n-ブチルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) iso-ブチルホスフェート、n-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート、ジ (n-ブチル) sec-ブチルホスフェート、iso-ブチルジ (sec-ブチル) ホスフェート及びジ (iso-ブチル) sec-ブチルホスフェートがより好ましい。

【0049】

さらに、トリ n-プロピルホスフェート、トリ iso-ブチルホスフェート、エチルジ (n-ブチル) ホスフェート、エチルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-プロピルホスフェート、n-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) n-ブチルホスフェート、n-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェート、ジ (n-プロピル) iso-ブチルホスフェート、iso-プロピルジ (n-ブチル) ホスフェート及び iso-プロピルジ (iso-ブチル) ホスフェートが特に好ましい。

【0050】

最も好ましいのはトリ n-プロピルホスフェート及びトリ iso-ブチルホスフェートである。

【0051】

本発明の蒸気圧低減剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0052】

一般式(1)において、R¹、R²およびR³で表されるアルキル基の炭素数が余りに多くなると、耐加水分解性は向上するが、樹脂の機械物性の低下を招く恐れがある。一方、アルキル基の炭素数が余りに少なくなると、耐加水分解性が悪くなる。本発明の炭素数の範囲であれば、このような問題は生じない。。ポリウ

レタンフォーム用プレミックス組成物

基本的構成

本発明のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物は、発泡剤としてのHFC-245faと本発明の蒸気圧低減剤とを含有する組成物であり、具体的には、ポリオール、硬化触媒、HFC-245faを含む発泡剤、整泡剤及び本発明の蒸気圧低減剤を含む組成物である。

【0053】

本発明のプレミックス組成物は、発泡剤として蒸気圧が高いHFC-245faを含むが、HFC-245faの蒸気圧低減剤として、耐加水分解性に優れる特定のリン酸エステル化合物からなる本発明の蒸気圧低減剤を含むため、高蒸気圧による不都合を回避できる。

【0054】

また、従来のHFC-245faの蒸気圧低減剤は加水分解され易いため、安価な発泡助剤である水の存在により加水分解されて加水分解物が発泡を阻害する場合があった。この点、本発明の蒸気圧低減剤は耐加水分解性に優れるため、発泡助剤として多量の水を使用しても蒸気圧低減剤の加水分解物による発泡の阻害が生じない又は生じ難い。このことから安価な水を発泡助剤として含むポリウレタンフォーム用プレミックス組成物に使用することができる。

ポリオール

ポリオールとしては、特に限定されず、ポリウレタン樹脂原料として公知のポリオールを広い範囲から選択して使用できる。このような公知のポリオールとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、フェノールベースポリオール等が挙げられる。

【0055】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、シュークロース、ビスフェノールAのような多価アルコール；アンモニア、エチレンジアミン等の脂肪族アミン化合物、トルエンジアミン、ジフェニルメタン4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物の単独および混合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシ

ド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加反応した重合体ポリオール等が挙げられる。

【0056】

ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と多価アルコールより誘導される化合物、例えばアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジメチルテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどから誘導されるポリエステルポリオール等が挙げられる。また、 ϵ -カプロラクタム等の環状エステルの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール等も挙げられる。

【0057】

フェノールベースポリオールとしては、フェノールとホルマリンとから得られるノボラック樹脂又はレゾール樹脂にアルキレンオキシド類を反応させたポリオール等が挙げられる。

【0058】

HFC-245faの蒸気圧を低減させるために、ポリオールとしては、HFC-245faの溶解度が高いものを用いることが好ましい。

【0059】

ポリオールは単独で又は2種以上混合して使用できる。

硬化触媒

硬化触媒としては、ポリウレタン樹脂用の硬化触媒として公知の化合物を制限なく使用できる。このような公知の硬化触媒として、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、DBU、トリメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルアミノエチルエーテル、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン触媒や、1分子中に水酸基を1個以上含有するアミン化合物、具体的にはジメチルアミノヘキサノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、4級アンモニウム塩類等の反応型アミン触媒等が挙げられる。

【0060】

また、このような公知の硬化触媒として、例えばジブチル錫ジラウリレート、ラウリン酸錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケルなどの有機金属系触媒も挙げられる。

【0061】

硬化触媒は単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0062】

硬化触媒の使用量は、発泡条件によっても異なり一概に定められないが、ポリオール100重量部に対して通常0.01～10重量部程度、特に0.1～5重量部程度とするのが好ましい。硬化触媒の使用量が前記範囲であれば、適当なゲル時間及びライズ時間が得られるために、ポリウレタン組成物の垂れ落ちが生じず作業性がよい。また硬化が早すぎることがなく良好な作業性が得られる。

発泡剤

発泡剤としては、HFC-245faを用いる。

【0063】

HFC-245faの使用量は、目的とする硬質ポリウレタンフォーム成型品の用途、ポリオールの種類、整泡剤の種類、硬化触媒の種類、その他の添加剤の種類、蒸気圧低減剤の種類等により異なるが、ポリオール100重量部に対して通常5～80重量部程度、特に10～60重量部程度とすることが好ましい。

【0064】

さらに、発泡剤として、HFC-245faよりも沸点が高い（特に沸点20℃以上）、分子量50～200程度の低分子量化合物を併用することができる。このような沸点が高い発泡剤を併用することにより、その分HFC-245faの使用量を減らすことができ、その結果蒸気圧低減剤の使用量を少なくすることができる。併用する発泡剤の種類によっても異なるが、上記範囲の分子量を有する発泡剤を併用すれば、HFC-245faとその発泡剤とが相溶し易いためHFC-245faの蒸気圧を低下させることができる場合がある。このような高沸点かつ低分子量の発泡剤は単独で又は2種以上混合してHFC-245faと併

用することができる。

【0065】

このような化合物として、*n*-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンのような炭化水素系発泡剤；1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロペン (R-236fa)、のような含フッ素炭化水素系発泡剤；メトキシーヘプタフルオロプロパン (CF₃CF₂CF₂OCH₃)、メトキシー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン (CHF₂CF₂OCH₃)、メトキシー3, 3, 3-トリフルオロプロペンのような含フッ素エーテル系発泡剤等が挙げられる。中でも含フッ素炭化水素系発泡剤が好ましく、HFC-365mfcがより好ましい。これらの化合物は、低粘度であるため、プレミックス組成物を低粘度にすることができ、作業性を良くする効果もある。

【0066】

メトキシー3, 3, 3-トリフルオロプロペンは、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンとメタノールとからアルカリ触媒存在下容易に得られる。

【0067】

低沸点かつ低分子量の発泡剤を併用する場合には、発泡剤の全量100重量部に対して通常1～80重量部程度、特に1～50重量部程度添加することが好ましい。

発泡助剤

本発明のプレミックス組成物は必要に応じて発泡助剤を含むことができる。発泡助剤としては水を用いることが好ましい。水は安価であり、しかも寸法安定性及び耐熱性に優れるポリウレタンフォームを形成することができる。しかし、発泡剤を用いず発泡助剤としての水のみを用いると、発泡時の発熱量が多くなりすぎたり、プレミックス組成物の粘度が高くなって作業性が低下する場合がある。発泡助剤として水を使用する場合には、ポリオール100重量部に対して通常0.01～5重量部程度、特に0.1～3重量部程度添加することが好ましい。

整泡剤

整泡剤としては、ポリウレタン樹脂の整泡剤として公知の化合物を制限なく使用できる。このような公知の整泡剤として、例えば有機ケイ素化合物からなる界面活性剤が用いられる。具体的には、東レシリコン（株）製SH-193、SH-195、SH-200、SRX-253等；信越シリコン（株）製F-230、F-305、F-341、F-348等；日本ユニカー（株）製L-544、L-5310、L-5320、L-5420、L-5720；東芝シリコン（株）製TFA-4200、TFA-4202等が挙げられる。

【0068】

整泡剤の使用量は、ポリオール100重量部に対して通常0.05～5重量部程度、特に0.1～3重量部程度とすることが好ましい。前記範囲であれば、優れた整泡効果が得られる。

蒸気圧低減剤

HFC-245faの蒸気圧低減剤としては、上記説明した本発明の上記蒸気圧低減剤を使用する。

【0069】

蒸気圧低減剤の使用量は、発泡剤100重量部に対して通常0.1～80重量部程度、特に1～50重量部程度が好ましい。前記範囲であれば、実用上十分にプレミックス組成物の蒸気圧を低減することができるとともに、得られるポリウレタンフォームの物性を損なわない。

【0070】

前述したように、ポリオール成分に対するHFC-245fa等の発泡剤の溶解を助けることによりこれらの蒸気圧を低減させることができる。従って、ポリオールとHFC-245fa等の発泡剤の双方に親和性を有し（すなわちこれらと相溶できる）、かつ蒸気圧を低下しうる高い沸点（特に20℃以上）を有する化合物を、本発明の蒸気圧低減剤に併用することができる。

【0071】

ポリウレタンの硬化触媒としてアミン触媒を用い得るため、併用する蒸気圧低減剤としては、硬化反応に影響を及ぼす塩基性の物質は望ましくない。さらに、

硬化触媒として塩基性触媒を用いる場合には塩基に対して安定な化合物であることが好ましい。

【0072】

このような化合物としては、酸素、リン、イオウ等のヘテロ原子が含まれる鎖状又は環状の飽和炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的には、

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート；

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；

ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、フラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の炭素数2～6の鎖状または環状エーテル；

ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、1, 1-ジエトキシエタン、2, 2-ジメトキシプロパン、1, 3-ジオキソラン等鎖状または環状アセタール；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート等のエステル(エステルは上記一般式(1)の化合物を除く)；

アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等のニトリル；

アセトアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド；

スルホキシド、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド；

スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラン等が挙げられる。

中でも、スルホキシド、エーテル、アセタールが好ましく、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、ジメトキシメタンがより好ましい。

本発明の蒸気圧低減剤以外の化合物を蒸気圧低減剤として併用する場合には、発泡剤 100 重量部に対して通常 0.1 ~ 80 重量部程度、特に 1 ~ 50 重量部程度を使用することが好ましい。

【0073】

蒸気圧低減剤の好ましい組み合わせとしては、トリ n-プロピルホスフェート又はトリイソブチルホスフェートと；ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン及びジメトキシメタンの少なくとも 1 種との組み合わせが挙げられる。

【0074】

蒸気圧低減剤は、その他の成分とともにポリオールと混合すればよいが、ポリオール、発泡剤、整泡剤、難燃剤または硬化触媒等と予め混合しておくこともできる。

難燃剤

本発明の蒸気圧低減剤は、難燃剤としての作用を有するため、難燃剤を別途添加することは必ずしも要さないが、硬質ポリウレタンフォームの難燃剤として公知の化合物の 1 又は 2 種以上を別途添加することもできる。このような難燃剤として、例えば上記一般式 (1) の化合物（具体的にはトリノルマルプロピルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等）、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2-クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ブトキシエチル）ホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート又はトリス（2-エチルヘキシル）ホスフェートのような有機リン化合物；メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、ポリリン酸アンモニウム又はピロリン酸アンモニウムのような窒素含有化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム又はホウ酸亜鉛のような金属化合物などが挙げられる。

その他の成分

本発明のプレミックス組成物には、必要に応じて、得られるポリウレタンフォームの物性を損なわない範囲で、その他の添加剤が配合されてもよい。

【0075】

そのような添加剤としては、界面活性剤、HFC-245faの分解抑制剤（HFC-245fa安定剤）、酸化防止剤、減粘剤、無機充填剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤および滑剤などが挙げられる。

【0076】

界面活性剤は、プレミックス組成物中へのHFC-245faの溶解性を増大させるために添加することができる。このような界面活性剤としては、例えば公知の炭化水素系界面活性剤又は公知のフッ素系界面活性剤を用いることができる。

【0077】

HFC-245faの分解抑制剤としては、 α -メチルスチレン、イソプロペニルトルエン等が挙げられる。

【0078】

酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト又はテトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4-ジフェニレンホスホナイトなどの三価のリン化合物のようなリン系化合物；ヒドロキノン、2，5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、オクチルヒドロキノン又は2，5-ジ-tert-アミルヒドロキノンのようなヒドロキノン系化合物；フェノール系化合物；アミン系化合物又は硫黄系化合物などが挙げられる。

【0079】

減粘剤としては、例えばフタル酸エステル、二塩基性脂肪酸エステル、トリメリット酸エステル又はグリセリンエステルなどが挙げられる。

【0080】

無機充填剤としては、例えばマイカ、タルク又はアルミナなどが挙げられる。

【0081】

耐電防止剤としては、例えばカチオン系界面活性剤又は非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0082】

紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、サリチレート系化合物又はベンゾトリアゾール系化合物などが挙げられる。

【0083】

滑剤としては、例えば脂肪酸系化合物、脂肪族アミド系化合物、エステル系化合物又はアルコール系化合物などが挙げられる。

(3) ポリウレタンフォームの製造方法基本的構成

本発明のポリウレタンフォームの製造方法は、本発明のポリウレタンフォーム用プレミックス組成物にポリイソシアネートを添加することによりポリウレタンフォームを形成する方法である。

【0084】

本発明の蒸気圧低減剤を、さらにポリイソシアネートにも添加しておくことができる。

ポリイソシアネート

ポリイソシアネート化合物としては、ポリウレタン樹脂の原料として公知のポリイソシアネート化合物を制限なく使用できる。ポリイソシアネート化合物であれば、芳香族ポリイソシアネート化合物、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び脂環族ポリイソシアネート化合物のいずれも使用できる。

【0085】

具体的には、芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（クルードMDI）及びこれらのプレポリマー型変性体等が挙げられる。

【0086】

脂環族系イソシアネート化合物としては、例えばイソホロンジイソシアネート及びこれらのプレポリマー型変性体等が挙げられる。脂肪族系イソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート及びこれらのプレポリマー型変性体等が挙げられる。

【0087】

ポリイソシアネート化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

【0088】

ポリイソシアネートの使用量は、特に限定されないが、通常、イソシアネートインデックスが80～130程度になるようにすればよい。なお、イソシヌレート変性硬質ポリウレタンフォームの場合はイソシアネートインデックス150～300程度となるようにすればよい。

発泡

本発明のプレミックス組成物にポリイソシアネートを添加し、通常攪拌することにより、硬化及び発泡が起こりポリウレタンフォームが得られる。成型方法は特に限定されず、注型法、スプレー法等の硬質ポリウレタンフォームの形成方法として公知の方法を採用できる。

【0089】

この方法により、プレミックス組成物及びポリイソシアネートとの混合物が速やかに硬化及び発泡して、所望の密度のポリウレタンフォームが形成される。得られるポリウレタンフォームは、蒸気圧低減剤を使用しない従来の発泡剤を使用して製造されたポリウレタンフォームと同様の機械的強度（例えば曲げ強度、圧縮強度等）を有する。

(4) 発泡剤組成物

本発明の組成物は、HFC-245fa（発泡剤A）と、上記一般式（1）で表され、かつ、MIL H-19457に準じて測定される全酸量が650（KOHmg）以下である化合物の少なくとも1種（蒸気圧低減剤B）とを含有する組成物である。

【0090】

発泡剤Aと蒸気圧低減剤Bとの比率は、発泡剤A 100重量部に対して蒸気圧低減剤Bが通常0.1～80重量部程度、特に1～50重量部程度であるのが好ましい。

【0091】

本発明の組成物には、HFC-245faの他に公知の発泡剤が含まれていてよい。このような公知の発泡剤としては、例えば前記例示した炭化水素系発泡剤、含フッ素炭化水素系発泡剤又は含フッ素エーテル系発泡剤等が挙げられる。HFC-245fa以外の発泡剤を含む場合は、その使用量は、HFC-245fa 100重量部に対して通常0.1～80重量部程度、特に1～50重量部程度であるのが好ましい。

【0092】

本発明の組成物には、本発明の蒸気圧低減剤以外のHFC-245faの蒸気圧低減剤が含まれていてよい。このような蒸気圧低減剤としては、例えばプレミックス組成物について例示した化合物が挙げられる。このような蒸気圧低減剤は、HFC-245fa 100重量部に対して通常0.1～80重量部程度、特に1～50重量部程度含まれていることが好ましい。

【0093】

この組成物は、溶剤、エアゾール用プロペラント、冷媒、発泡剤等として使用できる。特にプラスチック用発泡剤、中でも硬質ポリウレタンフォーム又はイソシアヌレートフォームの発泡剤として好適に用いることができる。

【0094】

【実施例】

次に本発明を実施例及び試験例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<蒸気圧低減剤の耐加水分解性の評価>

全酸量の測定方法

全酸量は、MIL H-19457に準じて測定した。具体的には、耐圧試料瓶に試験化合物75gと蒸留水25gとを入れて密栓した後、予め93℃に調整した加水分解装置（1分間に5回転して試料瓶中の内容物を混合する機能を有す

る)に耐圧試料瓶を取り付け、同温度で48時間保持し、室温まで冷却した。

【0095】

その後、耐圧試料瓶中の混合物を分液漏斗に移し、静置して水相を回収した。次いで、油相に洗浄水として蒸留水約100gを加えて軽く振盪した後、静置して水相を回収した。分離した水相を最初の水相と混合した。同様にして、さらに洗浄水が中性になるまで洗浄操作を繰り返した。回収した全ての水相(洗浄水)の酸価を測定し、全酸量を下式により求めた。

【0096】

酸価は水相のサンプルS(g)をフェノールフタレインを指示薬に用いて、0.5規定の水酸化カリウム水溶液で赤く変色するまでに要した滴定量A(ml)より次式により算出した。

【0097】

$$\text{酸価 (KOHmg/g)} = 0.5 \times 56.1 \times A / S$$

その後、全酸量を下式により算出した。

【0098】

$$\text{全酸量 (KOHmg)} = \text{酸価 (KOHmg/g)} \times (\text{水相} + \text{洗浄水量}) \text{ (g)}$$

全酸量の測定結果を以下の表1に示す。

【0099】

【表1】

リン酸エステル	全酸量 (KOHmg)
TNPP	211
TI PP	599
TI BP	107
TBP	50
TMP	7570
TEP	889
TM CPP	50

【0100】

表1中、TNPPはトリノルマルプロピルホスフェート、TI PPはトリイソプロピルホスフェート、TI BPはトリイソブチルホスフェート、TBPはトリノルマルブチルホスフェート、TMPはトリメチルホスフェート、TEPはトリエチルホスフェート、TMCP Pはトリス (β -クロロプロピルホスフェート)を示す。TBP、TMP、TMCP Pは大八化学工業品を、他は試薬を使用した。

【0101】

表1から明らかなように、本発明のTNPP、TI PP、TI BP、TBPは、全酸量が650 (KOHmg) 以下であり、耐加水分解性に優れる。

【0102】

一方、比較例のTMPとTEPは共に全酸量650 KOHmgを超え耐加水分解性が悪い。また、TMCP Pは全酸量50であり耐加水分解性には優れるが、ハロゲン含有している点で環境保護上好ましくない。

<プレミックス組成物の製造例>実施例1～8

エステル系ポリオール (東邦理化 (株) 製、OH価=314 mg KOH/g、粘度=2370 mPa・s/25℃) およびエーテル系ポリオール (三井武田ケミカル製、OH価=755 mg KOH/g、粘度=45000 mPa・s/25℃) を重量比70:30で混合した混合物100重量部に対して、トリ n-プロピルホスフェート (TNPP) またはトリイソブチルホスフェート (TI BP) 15重量部、整泡剤SH-193 (東レシリコン社製) 1重量部、硬化触媒として酢酸カリウム2重量部及びPC-41 (三共エアプロダクト社製) 2重量部、発泡助剤として水2重量部、下記の表2に示す発泡剤組成物 (発泡剤としてのHFC-245faと蒸気圧低減剤とを含む) を氷冷下に混合して、プレミックス溶液を調製した。

【0103】

比較例1

実施例1～8において、蒸気圧低減剤を用いず発泡剤組成物としてHFC-2

45faのみ用いた他は、実施例1～8と同様にしてプレミックス溶液を調製した。

<減圧率評価>

また、実施例1～8及び比較例1のプレミックス組成物の蒸気圧を以下の方法で測定した。各プレミックス組成物50gを、上部に圧力センサー (VALCO M Pressure Transducer VPRNP-A4-1700kPa (abs) -5) を装着した50mlガラス製耐圧容器に入れ、空気存在下マグネチックスターラーで攪拌し50℃にて蒸気圧を測定した。測定開始後約3時間の時点で平衡に到達した蒸気圧 (平衡蒸気圧) を測定した。

【0104】

得られた蒸気圧から、実施例1～8の減圧率を以下の式に従い算出した。

【0105】

$$\text{減圧率 (\%)} = 100 \times (P_0 - P) / P_0$$

(式中、 P_0 は245fa単品の蒸気圧を示し、 P は対象組成物の蒸気圧を示す。)

結果を以下の表2に示す。

【0106】

【表2】

	発 泡 剤	リ酸系蒸気圧 低減剤	蒸気圧 (kPa)	減圧率 (%)
比較例 1	HFC-245faのみ	—	386	
実施例 1	HFC-245fa	TNPP	338	12
実施例 2	HFC-245fa	TIBP	336	13
実施例 3	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド (10)	TNPP	302	22
実施例 4	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド (10)	TNPP	315	18
実施例 5	HFC-245fa+HFC-365mfc	TNPP	323	16
実施例 6	HFC-245fa+シクロペンタン	TNPP	343	11
実施例 7	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド (20)	TIBP	278	28
実施例 8	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド (15) +ジメチルスルホキシド (5)	TNPP	273	29

【0107】

表2中、HFC-365mfcは1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン

を示す。ジメチルスルホキシド (10)、ジメトキシメタン (10)、HFC-365mf c、シクロペンタンは発泡剤中にそれぞれ10重量%含有されることを示す。ジメチルスルホキシド (20) は発泡剤中に20重量%含有されることを示す。ジメチルスルホキシド (15) は、発泡剤中に15重量%含有されることを示す。ジメトキシメタン (5) は発泡剤中に5重量%含有されることを示す。

また、TNPPはトリ n-プロピルホスフェートを示しており、TNPPはポリオール100重量部に対して15重量部添加した。TIBPはトリイソブチルホスフェートを示しており、TIBPはポリオール100重量部に対して15重量部添加した。

【0108】

表2から明らかなように、HFC-245faに本発明の蒸気圧低減剤であるTNPP又はTIBPを添加した実施例1又は2では、蒸気圧低減剤を使用しない比較例1に比べてそれぞれ12%又は13%の減圧率が得られた。

【0109】

さらに、TNPP又はTIBPにその他の炭化水素系蒸気圧低減剤を併用した実施例3、4、7、8では、実施例1又は2に比べて減圧率がさらに大きくなった。その蒸気圧は273~315kPaで、HFC系発泡剤HFC-141cフロンを用いた場合の蒸気圧と略同等であり、実用上十分な低蒸気圧である。

【0110】

また、発泡剤として、HFC-245faにHFC-365mf cを併用した実施例5では、併用しない実施例1と同等の減圧率が得られており、HFC-365mf cを併用してもTNPPによる蒸気圧低減効果を阻害しないことが分かる。

【0111】

実施例9~15

エステル系ポリオール (東邦理化 (株) 製、OH価=314mg KOH/g、粘度=2370mPa・s/25℃) およびポリエーテルポリオール (住化バイエルウレタン製、OH価=467mg KOH/g、粘度=3300mPa・s/25℃) を重量比70:30で混合した混合物100重量部に対して、整泡剤 (

SH-193) (東レシリコン社製) 1重量部、硬化触媒として酢酸カリウム 2重量部及びPC-41 (三共エアプロダクト社製) 2重量部、発泡助剤として水 2重量部、以下の表 3 に示す発泡剤組成物 (発泡剤としての HFC-245fa と蒸気圧低減剤とを含む) を氷冷下に混合して、プレミックス溶液を調製した。

【0112】

比較例 2

実施例 9～15 において、蒸気圧低減剤を用いず、発泡剤組成物として HFC-245fa のみ用い、さらにポリオール 100 重量部に対して 15 重量部の難燃剤 TMCPP (トリス-(2-クロロプロピル)ホスフェート) (大八化学工業社製) を用いた他は、実施例 9～15 と同様にしてプレミックス組成物を調製した。

<発泡性評価>

実施例 9～15 及び比較例 2 のプレミックス組成物 100 重量部とイソシアネート (三井武田ケミカル (株) 製コスモネート M-200) 116 重量部とを混合し攪拌後、ゲル時間及びライズ時間を測定した。ゲル時間は、発泡中に割り箸を刺して引き抜き糸を引き出すことができるようになるまでの時間であり、ゲル時間が短いほど発泡性がよいことを示す。ライズ時間は発泡が止まるまでの時間であり、ライズ時間が短いほど発泡性がよいことを示す。

【0113】

表 3 に結果を示す。

【0114】

【表3】

	発 泡 剤	リン酸系蒸気 圧低減剤	ゲル時間 (秒)	ライズ時間 (秒)
比較例2	HFC-245fa	TMCPP	30	52
実施例9	HFC-245fa	TNPP	30	52
実施例10	HFC-245fa	TIBP	31	53
実施例11	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド	TNPP	29	50
実施例12	HFC-245fa+ジメトキシメタン	TNPP	32	53
実施例13	HFC-245fa+HFC-365mfc	TNPP	32	52
実施例14	HFC-245fa+シクロペンタン	TNPP	31	52
実施例15	HFC-245fa+ジメチルスルホキシド	TIBP	31	52

【0115】

表3中、ジメチルスルホキシド、ジメトキシメタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc)、シクロペンタンはそれぞれ発泡剤組成物中に10重量%含有される。また、TMCPP、トリ-n-プロピルホスフェート (TNPP)、トリイソブチルホスフェート (TIBP) はポリオール100重量部に対してそれぞれ15重量部添加した。

【0116】

表3から明らかなように、発泡剤のHFC-245faに本発明の蒸気圧低減剤を併用した実施例9及び10の各プレミックス組成物は、このような蒸気圧低減剤を用いず従来の難燃剤を用いた比較例2のプレミックス組成物と同等の発泡性を示している。また、本発明の蒸気圧低減剤以外の蒸気圧低減剤を併用した実施例11、12、14及び15でも比較例2のプレミックス組成物と同等の発泡性を示しており、併用した蒸気圧低減剤がHFC-245faによる発泡を阻害していないことが分かる。さらに、発泡剤のHFC-365mfcを併用した実施例13でも比較例2のプレミックス組成物と同等の発泡性を示しており、併用したHFC-365mfcがHFC-245faによる発泡を阻害していないことが分かる。

【0117】

【発明の効果】

本発明によると、発泡剤としてのHFC-245faひいてはHFC-245

f a を用いたポリウレタンフォーム用プレミックス組成物の蒸気圧を低減できるとともに耐加水分解性が良好なポリウレタンフォーム用蒸気圧低減剤、それを含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物、この組成物を用いたポリウレタンフォームの製造方法、及び、実用上十分に蒸気圧が低い H F C - 2 4 5 f a を含む発泡剤組成物が提供された。

【0118】

詳述すれば、本発明の蒸気圧低減剤は、H F C - 2 4 5 f a の蒸気圧を低減させる作用を有するとともに、耐加水分解性に優れるため、発泡助剤として安価な水を用いたプレミックス組成物に添加する場合に加水分解され難い。その結果、蒸気圧低減剤の加水分解物により発泡が阻害されず、また蒸気圧低減効果が長期にわたり保持される。従って、本発明の蒸気圧低減剤を用いた本発明のプレミックス組成物は安定で長期にわたり保存できる。

【0119】

また H F C - 2 4 5 f a は、分子中に塩素原子を有さないことから、塩素原子を有する H C F C - 1 4 1 b に比べて、ポリオール成分との混合溶解性が低いために、プレミックス組成物中で濃度に不均一が生じる場合がある。この点、本発明の蒸気圧低減剤は H F C - 2 4 5 f a のポリオールへの溶解性を高める作用を有するため、均一なプレミックス組成物を与えることができる。

【0120】

従来、発泡剤としては、ハロゲン化炭化水素の H C F C - 1 4 1 b 等が用いられているがこの化合物は塩素を含むために環境保護の点で好ましくない。また、塩素を含有しない発泡剤としては H F C - 3 6 5 m f c 等が用いられているが、この化合物は引火点が -27°C と非常に低いために、難燃剤の添加によっても使用し難い。特に、排気設備が整わない現場発泡には供し難い。これに対して H F C - 2 4 5 f a は塩素を含有せず、かつ、引火点を有さない点で好ましい発泡剤である。本発明の蒸気圧低減剤の使用により H F C - 2 4 5 f a の難点である高蒸気圧が低減され、塩素を含有せずかつ引火点を有さない H F C - 2 4 5 f a の使用の途が開けた。

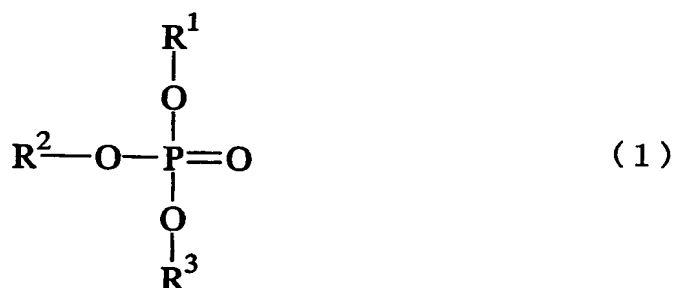
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発泡剤としての HFC-245fa については HFC-245fa を用いたポリウレタンフォーム用プレミックス組成物の蒸気圧を低減できるとともに耐加水分解性が良好なポリウレタンフォーム用蒸気圧低減剤、それを含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物、及び、この組成物を用いたポリウレタンフォームの製造方法等を提供する。

【解決手段】 下記の一般式 (1) :

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、同一又は異なって、炭素数 2～5 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に炭素数 2 のアルキル基ではない)

で表され、かつ、MIL H-19457 に準じて測定される全酸量が 650 (KOHmg) 以下である化合物の少なくとも 1 種からなるポリウレタンフォーム用蒸気圧低減剤。ポリオール、HFC-245fa、硬化触媒、整泡剤、上記蒸気圧低減剤を含有するポリウレタンフォーム用プレミックス組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000149561]

1. 変更年月日	1999年 9月16日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号
氏 名	大八化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 6 8 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

新規登録

住 所
氏 名

山口県宇部市大字沖字部 5 2 5 3 番地
セントラル硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.